

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-083840

(43) Date of publication of application : 17.03.1992

(51) Int. Cl.

C22C 19/05

C22C 30/00

C22C 38/00

C22C 38/40

(21) Application number : 02-196599

(71) Applicant : KUBOTA CORP

(22) Date of filing : 24.07.1990

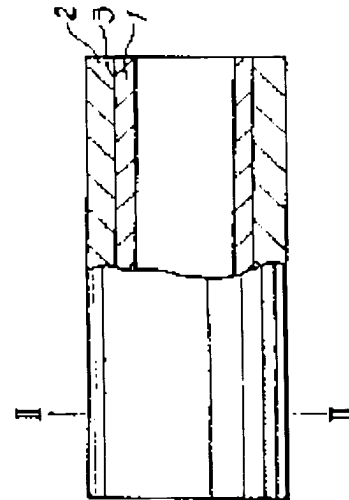
(72) Inventor : TSUCHIDA KOJI  
ASHIMOTO TERUO

## (54) MULTIPLE LAYERED TUBE EXCELLENT IN CARBURIZING RESISTANCE

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the carburizing resistance of a primary wall layer in a multiple layered tube by metallurgically integrating a primary wall layer and a secondary wall layer in a tube on the boundary face, forming the primary wall layer of a material excellent in carburizing resistance and forming the secondary wall layer of a material excellent in high temp. strength and oxidizing resistance.

CONSTITUTION: In a tube for reaction, in the case where the reaction area to be brought into contact with hydrocarbon lies in the inside face of the tube, the reaction wall layer at the inside is defined as a primary layer 1 and is formed of an alloy constituted of 0.3 to 1.5% C, 2 to 3% Si, 0.2 to 2% Mn, 20 to 30% Cr, 25 to 40% Ni, 0.2 to 2.0% Al,  $\leq 0.1\%$  N and the balance substantial Fe. A secondary wall layer 2 to support the primary wall layer is formed integrally, from the metallurgical viewpoint, on the outside of the primary wall layer 1 with a boundary layer 3 to form the structure of the tube substantially into a double one. The secondary wall layer 2 is formed of an alloy constituted of 0.1 to 0.6% C, 0.1 to 2.0% Si, 0.1 to 2.0% Mn, 20 to 35% Cr, 18 to 45% Ni, 0.01 to 0.15% N and the balance substantial Fe or in which a part of Fe is substituted by one or more kinds of elements selected from Mo, W, Nb, Ta and Ti in the range of 0.1 to 5.0%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-83840

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 22 C 19/05  
30/00  
38/00  
38/40

識別記号

G

3 0 2 Z

庁内整理番号

8928-4K  
8015-4K  
7047-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)3月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 耐浸炭性にすぐれる複合層管

⑯ 特 願 平2-196599

⑰ 出 願 平2(1990)7月24日

⑱ 発 明 者 土 田 公 司 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

⑲ 発 明 者 藤 本 輝 夫 大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ボ タ 大阪府大阪市浪速区敷津東1丁目2番47号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 丸 山 敏 之 外1名

耐浸炭性 { 二重皮膜  
02-20  
比熱例 1000-1000  
Nb3C  
第一 1 Nb2C

明 細 書

1. 発明の名称

耐浸炭性にすぐれる複合層管

2. 特許請求の範囲

- ① 炭化水素類の熱分解、改質等に使用される管体であって、炭化水素類と接触する第1の壁層と、炭化水素類と接触しない第2の壁層とから構成され、第1の壁層と第2の壁層とは境界面で冶金学的に一体となっており、第1の壁層は、重量%にて、C:0.3~1.5%、Si:2~3%、Mn:2%以下、Cr:20~30%、Ni:25~40%、Al:0.2~2.0%、N:0.1%以下及び残部実質的にFeからなる合金で形成され、第2の壁層は、重量%にて、C:0.1~0.6%、Si:0.1~2.0%、Mn:0.1~2.0%、Cr:20~35%、Ni:18~45%、N:0.01~0.15%及び残部実質的にFe、又はFeの一部が0.1~5.0%の範囲内においてMo、W、Nb、Ta及びTiから選択される1種以上の元素を以て置換されている合金で形成されることを特徴とする

耐浸炭性にすぐれる複合層管。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、炭化水素類の熱分解・改質反応等を行なわせる管体に関し、炭化水素類の化学反応に伴なう管体表面への浸炭を抑制し得る複合管に関する。

[従来技術]

炭化水素の熱分解・改質反応管は、液状又はガス状の炭化水素を高温、高圧下にて通過させて熱分解又は改質させるものである。

このため、管材料は、高温強度、耐酸化性、耐浸炭性等にすぐれるものが使用される。しかし、耐浸炭性を向上させると高温強度等の低下を招くため、管体を複合の層構造に形成して、炭化水素と反応する側の層を、特に耐浸炭性を改善した材料によって構成することも行なわれている。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、例えばエチレン製造工程においては、炭化水素の反応を促進するために、操業温度が高

温化(近年では約1100~1150℃を超える温度)しており、反応側の管壁表面からの浸炭の進行が著しく速まる結果、短期間の操業で、管材料の延性の低下や脆化等の問題が顕在化した。

本発明は、約1150℃を超える温度での操業においても、すぐれた耐浸炭性を発揮する複合管を提供することを目的としている。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するために、本発明の複合管は、炭化水素類と接触する第1の壁層と、第1の壁層を支持し炭化水素類とは接触しない第2の壁層とから構成し、第1の壁層と第2の壁層とは境界面で冶金学的に一体とするとともに、第1の壁層を高温強度等は少し劣るが耐浸炭性には極めてすぐれる材質から形成し、第2の壁層を高温強度及び耐酸化性にすぐれる材質から形成したもので、第1の壁層における耐浸炭性の顕著な向上は、主として、SiとAlが夫々の限定された成分範囲内において発揮する協同作用によって達成される。

本発明の複合管は、炭化水素類と接する第1の

壁層を、C: 0.3~1.5% (重量%、以下同じ)、Si: 2~3%、Mn: 2%以下、Cr: 20~30%、Ni: 25~40%、Al: 0.2~2.0%、N: 0.1%以下及び残部実質的にFeからなる合金で形成する。

上記第1の壁層(1)の外側に、第1の壁層を支持する第2の壁層(2)が、境界層(3)にて冶金学的に一体に形成されて実質的に二重構造をなしている。第2の壁層(2)は、C: 0.1~0.6%、Si: 0.1~2.0%、Mn: 0.1~2.0%、Cr: 20~35%、Ni: 18~45%、N: 0.01~0.15%及び残部実質的にFe、又はFeの一部が0.1~5.0%の範囲内においてMo、W、Nb、Ta及びTiから選択される1種以上の元素を以て置換されている合金で形成する。

なお、反応管の外側面が炭化水素と接触する反応域となる場合は、上記とは逆に第3図に示す如く、反応管の外側面に上記成分の第1の壁層(1)を形成し、内側面に上記成分の第2の壁層(2)を形成する。

また、反応管の内外両側面が反応域となる場合は、第4図に示す如く、内側及び外側の両側面に

壁層を、C: 0.3~1.5% (重量%、以下同じ)、Si: 2~3%、Mn: 2%以下、Cr: 20~30%、Ni: 25~40%、Al: 0.2~2.0%、N: 0.1%以下及び残部実質的にFeからなる合金で形成し、炭化水素類と接触しない第2の壁層を、C: 0.1~0.6%、Si: 0.1~2.0%、Mn: 0.1~2.0%、Cr: 20~35%、Ni: 18~45%、N: 0.01~0.15%及び残部実質的にFe、又はFeの一部が0.1~5.0%の範囲内においてMo、W、Nb、Ta及びTiから選択される1種以上の元素を以て置換されている合金で形成する。

[作用]

炭化水素と接する壁層の材質は、特に、Si: 2~3%、Al: 0.2~2.0%の協同作用効果によって、極めてすぐれた耐浸炭性を発揮する。

[実施例の詳細な説明]

本発明の反応管は、炭化水素と接触する反応域が管内面の場合、第1図及び第2図に示す如く、内側の反応壁層を第1の層(1)として、C: 0.3~1.5%、Si: 2~3%、Mn: 2%以下、Cr: 20

第1の壁層(1)(1)を形成し、両壁層に挟まれた内部に第2の壁層(2)を形成することもできる。

反応壁層となる第1の壁層の材質は、耐浸炭性には極めてすぐれるが、高温強度に少し劣る。このため、例えば、炭化水素の反応管として使用する場合、所定の高温強度を第2の壁層で確保する必要がある。なお、第1の壁層の層厚は、0.3~5mmの範囲内で設定することが望ましく、2mmが最も望ましい。

反応壁層を形成する合金の成分限定理由は次の通りである。

C: 0.3~1.5%

Cの含有量が0.3%よりも少ないと、高温での使用中にシグマ相が析出し、延性が著しく低下する。このため、0.3%以上含有させる必要がある。Cの含有量の増大に伴って鍛造性は改善されるが、余り多くなると、材料の脆化が進み、鍛造割れや溶接割れが発生する。このため、上限を1.5%に規定する。

Si: 2~3%

Siは、後記するAlとの協同作用によって耐浸炭性を向上させる重要な元素である。Siが2%に満たないとAlとの協同作用による耐浸炭性向上効果を十分に発揮できない。一方、含有量が多くなると材質の脆化が進み、溶接性が損なわれるので3%以下に規定する。

Mn: 2%以下

Mnは、脱酸、脱炭元素として添加される。

しかし、2%を超えて添加すると、高温クリープ破断強度や耐浸炭性の低下を招く。このため、上限を2%以下に規定する。

Cr: 20~30%

Crは、高温における強度、耐酸化性を改善すると共に、耐浸炭性等の向上に寄与する。1100℃以上の高温域においてこれらの特性を確保するには、少なくとも20%以上含有する必要がある。この効果は、含有量の増加に伴って増大するが、30%を超えると鑄造凝固過程で割れが生じ易く、また高温での使用において炭化物が過剰析出するため、延性の劣化が著しくなる。このため、上限を

反応壁層を支持する第2の壁層は、C: 0.1~0.6%、Si: 0.1~2.0%、Mn: 0.1~2.0%、Cr: 20~35%、Ni: 18~45%、N: 0.01~0.15%及び残部実質的にFeからなるものは、従来より反応管材料としての実績を有する高温強度、高温における耐酸化性、クリープ破断強度等にすぐれた合金から形成される。

また、第2の壁層合金は、Feの一部を、0.1~5.0%の範囲内においてMo、W、Nb、Ta及びTiから選択される1種以上の元素を以て置換した合金が好ましく用いられる。

Nb及びTiは、Nb炭化物及びTi炭化物を夫々形成し、オーステナイト中に微細に分散してオーステナイト地を強化し、クリープ破断強度を大きく高める。しかし、含有量が多くなると却ってクリープ破断強度の低下及び延性の低下を招く。このため、上限は夫々、5%とする。

なお、Nbは、通常、同じ効果を有するTaを随伴する。その場合は、Taとの合計を5%以下とする。

30%に規定する。

Ni: 25~40%

Niは、Cr、Mo等の元素と共に安定なオーステナイト基地を形成し、高温強度や高温における耐酸化性を高めると共に、耐浸炭性の向上に寄与する。特に約1100℃以上の高温域における良好な耐浸炭性を確保するには、少なくとも25%以上含有させる必要がある。一方、含有量が40%を超えるとその効果はほぼ飽和し、それ以上の含有は経済的でない。よって、上限は40%に規定する。

Al: 0.2~2.0%

Alは、高温における耐酸化性の改善に効果があるだけでなく、前記したSiとの協同作用によって耐浸炭性の向上に大きく寄与する。約1100℃以上の高温での使用における耐浸炭性の改善を図るには、0.2%以上の含有を必要とする。しかし、2%を超えて含有すると、その効果はほぼ飽和するばかりか、鑄造凝固時や溶接時に割れを発生しやすく、また高温での使用により延性の低下を招く。このため、上限を2.0%に規定する。

また、Mo及びWは、Nb及びTiと同じように、炭化物を形成してオーステナイトを強化する。そして、Mo及びWの添加は、Nb及びTiの共存により増強される。しかし、含有量が多くなると、延性の低下を招くので、上限は夫々、5%とする。

なお、Mo、W、Nb、Ta及びTiは、合計量で5%を超えると、これらの元素の単独使用の場合と同じように延性の低下を招く。このため、複合使用の場合であっても、その含有量は合計量で5%を超えないものとする。

上記の合金は、いずれも残部は不可避免的に混入する不純物元素を除き実質的にFeからなる。

本発明の反応管は、好ましくは遠心力鑄造法により製造される。例えば、第1図の反応管を製造する場合、まず、外側の支持層となる第2の壁層(2)を形成する合金溶湯を鑄造し、その内壁面まで凝固した直後に、内側の反応壁層となる第1の壁層(1)を形成する合金溶湯を鑄込む。このようにして、内側層と外側層とが境界部で層厚の薄

第1表

い融合層を介して冶金学的に一体結合した二層構造の反応管を得ることができる。

## 〔実施例〕

第1表に示す各種成分の材料を、高周波溶解炉にて溶解した後、遠心鑄造用鑄型に鑄造し、130(外径)×90(内径)×500(長さ)mmの小さな供試管を得た。

(以下余白)

供試片No.	化学成分(重量%)						備考
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	
1	0.45	1.04	0.98	25.03	35.06	---	比較材
2	0.47	1.78	0.87	25.63	34.97	---	比較材
3	0.46	2.30	1.01	25.22	34.85	---	比較材
4	0.45	3.08	0.95	25.35	35.71	---	比較材
5	0.45	3.77	0.93	24.98	35.02	---	比較材
6	0.43	1.16	0.89	25.16	34.84	0.86	比較材
7	0.45	1.76	0.91	25.28	35.63	0.80	比較材
8	0.44	1.57	0.97	26.05	35.32	1.77	比較材
9	0.45	1.52	0.98	25.27	35.46	2.67	比較材
10	0.44	2.12	0.93	25.38	35.16	0.83	本発明材
11	0.46	2.40	0.88	24.87	34.99	0.78	本発明材
12	0.47	2.95	1.03	25.65	35.05	0.82	本発明材
13	0.43	3.53	1.02	25.06	35.43	0.88	比較材
14	0.45	3.86	0.96	24.83	36.02	0.85	比較材
15	0.43	2.21	1.02	25.04	35.31	0.08	比較材
16	0.44	2.30	0.95	25.63	34.88	0.23	本発明材
17	0.47	2.28	0.97	25.51	35.07	0.50	本発明材
18	0.44	2.40	0.87	24.86	35.13	0.78	本発明材
19	0.45	2.33	1.05	25.01	35.65	1.65	本発明材
20	0.45	2.25	0.95	25.05	36.06	1.90	本発明材
21	0.43	2.29	0.96	25.42	35.02	2.85	比較材
22	0.46	2.22	0.98	24.73	34.79	3.76	比較材

## 浸炭試験

上記の鑄造管から、12(直径)×60(長さ)mm供試片を機械加工により採取し、各供試片について固体浸炭試験を行なった。

固体浸炭試験は、固体浸炭剤(テグサK G 30、B aCo<sub>2</sub>含有)を用いて、1150℃の温度で500時間保持後の浸炭量を測定した。浸炭量の測定は、供試片の表面から深さ4mmまでの層を0.5mmピッチで夫々切粉を採取し、C量を分析し、増加したC量(重量%)を求めた。その結果を第2表に示す。

(以下余白)

供試片No.	浸炭によるCの増分量(%)												表面から1mmまでのC増分量の合計
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	
1	2.69	3.11	2.69	2.34	2.21	1.61	1.31	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	16.16
2	2.35	2.47	2.26	1.94	1.51	1.19	0.71	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	12.87
3	2.13	2.30	1.80	1.55	1.10	0.78	0.43	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	10.24
4	1.95	2.02	1.70	1.42	0.97	0.42	0.32	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	9.02
5	1.71	1.64	1.41	0.90	0.51	0.29	0.25	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	6.87
6	2.71	2.66	3.38	3.10	2.56	1.93	1.48	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	20.35
7	1.97	2.53	2.08	1.68	1.21	0.68	0.33	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	10.71
8	2.83	2.93	2.68	2.28	1.84	1.29	1.11	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	15.45
9	2.82	2.92	2.49	2.27	1.82	1.52	0.99	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	11.71
10	0.28	1.12	0.93	0.66	0.25	0.16	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	3.10
11	0.82	0.89	0.66	0.36	0.25	0.16	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	2.84
12	0.88	0.93	0.39	0.39	0.15	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	2.22
13	0.70	0.55	0.43	0.30	0.12	0.10	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	1.33
14	0.23	0.34	0.27	0.20	0.12	0.10	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.70
15	1.87	1.97	1.65	1.40	0.95	0.38	0.30	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	5.67
16	0.65	1.21	1.06	0.73	0.66	0.52	0.43	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	5.48
17	0.56	1.21	1.01	0.72	0.60	0.55	0.43	0.34	0.29	0.29	0.29	0.29	4.41
18	0.65	0.85	0.73	0.65	0.47	0.43	0.30	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	2.80
19	0.54	0.65	0.55	0.46	0.30	0.19	0.10	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	2.51
20	0.50	0.61	0.51	0.42	0.25	0.15	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	3.25
21	0.44	0.90	0.73	0.48	0.31	0.25	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	3.14
22	0.49	0.70	0.62	0.53	0.32	0.26	0.15	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	3.14

また、第2表に示した浸炭試験結果について、Al及びSiの含有量と、C増加量との関係を第5図に示している。第5図において、Alを含有しない供試片を○—○線で結び、Alを0.78~0.88%の範囲で含有する供試片を●—●線で結んでいる。

これらの結果から明らかなように、Siの含有量の増加に伴って耐浸炭性が向上している。一方、Alを添加した供試片については、Siが1.5%以下では、Alを含有していても耐浸炭性向上効果は認められず、却って耐浸炭性が悪化する結果となった。しかし、Siを2%以上含有する場合、Alの含有によって耐浸炭性が著しく向上することが判明した。

一方、供試片No. 8及びNo. 9に示されるように、Siを夫々、1.57%、1.52%含有する供試片に、Alを夫々、1.77%、2.67%含有させても、耐浸炭性の向上は認められなかった。

また、Siを3%よりも多く含有する供試片にAlを含有させても、含有量の増加に伴って耐浸

炭性がさらに向上することはなかった。

次に、供試片No. 15~No. 22は、Siの含有量を約2.3%と一定にして、Alの含有量を変化させて耐浸炭性を調べたものであるが、第2表の結果から明らかなように、Alが0.2%よりも少ないとその効果はあまり認められず、2%を超えて含有しても対応する効果が得られないことがわかる。

#### 溶接性試験

炭化水素の反応管として使用する場合、直管と屈曲管を溶接で繋いでコイル状に組み立てるから、溶接性も重要である。そこで、溶接性の試験を行った。

試験は、第1表に示すNo. 10~No. 14の供試片について、GTAW法により溶接を行ない、溶接割れの有無を調査した。溶接棒は、母材とほぼ同材質のものをを用いた。溶接条件は、第1層目が、15V・100A、第2層目が15V・90A、第3層目が18V・100A、第4~6層目が20V・150A、第7層目(最終層)が18V・120Aとした。なお、溶接試験片の開先形状を第6図に示す。

供試片No. 10~No. 12については、第1ないし第3層目及び最終層を、液体浸透探傷検査で調べたが、割れは認められなかった。しかし、供試片No. 13及びNo. 14については、第1層目で割れが発生したため、その後の溶接試験を中止した。

この結果から明らかなように、Siの含有量が3%を超えると、溶接性に問題があることが判明した。

#### クリープ破断試験

供試片No. 2とNo. 11について、クリープ破断試験を行ない、その結果を第7図に示す。

第7図から明らかなように、本発明材である供試片No. 11は、従来材の供試片No. 2よりも劣り、高温強度には問題があることがわかる。

このため、反応管として要求される強度は、支持層となる第2の壁層によって確保する必要がある。

#### [発明の効果]

約1100~1150℃を超える温度での使用においても、炭化水素と接触する壁層表面への浸炭は極め

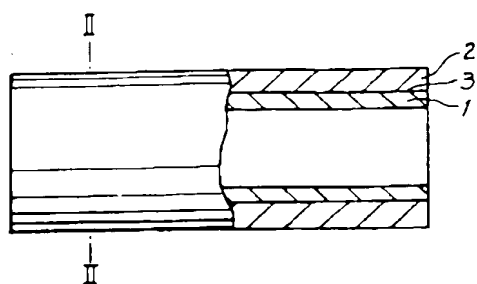
て軽微であり、管材質の劣化を防ぎ、安定した操業を維持することができる。また、高温使用に要求される必要な強度等については、前記壁層に冶金学的に一体となった支持層によって確保することができる。

従って、炭化水素類の熱分解・反応用の管体として好適である。

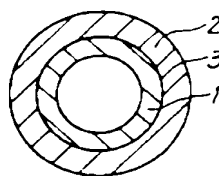
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る複合管の一部を破断した正面図、第2図は第1図中II-II線に沿う断面図、第3図及び第4図は炭化水素の実施例に係る複合管の断面図、第5図はAl及びSiの含有量とC増加量との関係を示すグラフ、第6図は溶接試験片の形状を示す図及び第7図はクリープ破断試験の試験結果を示すグラフである。

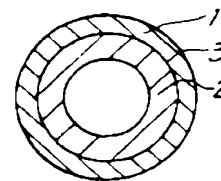
- (1)...第1の壁層
- (2)...第2の壁層
- (3)...境界層



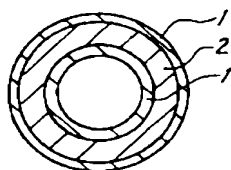
第1図



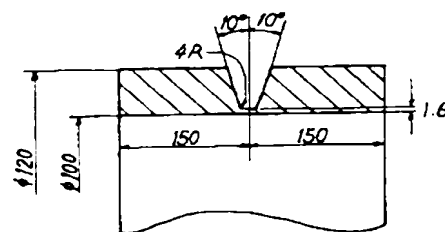
第2図



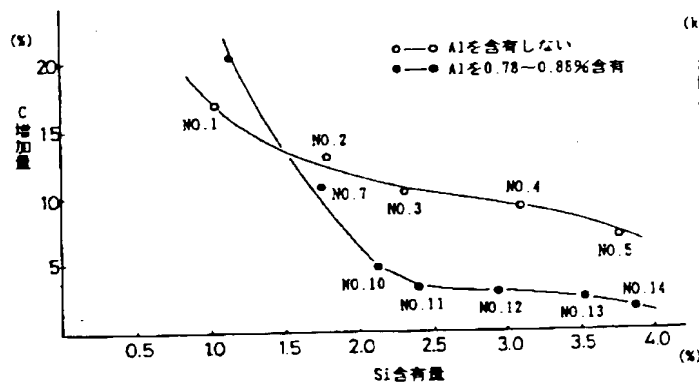
第3図



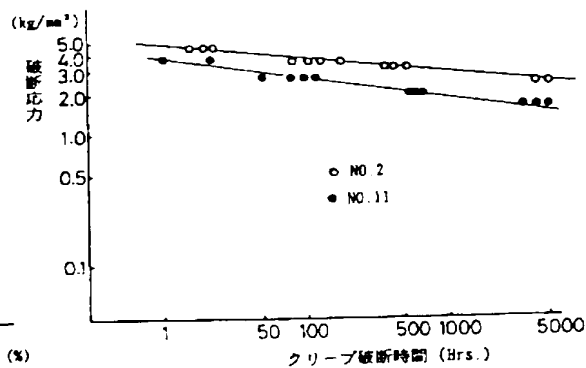
第4図



第6図



第5図



第7図

手続補正書(自発)

平成2年9月25日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 特願平2-196599
2. 発明の名称 耐浸炭性にすぐれる複合層管
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
(105) 株式会社 クボタ
4. 代理人 〒535 大阪市旭区中宮4丁目10番12号  
【連絡先 丸山国際特許事務所 TEL 06-951-2546】  
(6672) 弁理士 丸山 敏之  
外1名
5. 補正の対象  
明細書の発明の詳細な説明の欄
6. 補正の内容  
明細書第17頁第10~11行目 方式 審査  
「クリーブ破断試験を」を  
「クリーブ破断試験(試験温度982℃)を」に補正。

